

【序】 超臨界流体の溶液構造、特に多成分系における溶質周辺の溶媒の構造およびダイナミクスは、エネルギー緩和速度、反応速度などの溶媒特性と密接な関係にある。そのため多くの分光測定、計算機シミュレーション等が行われてきた。しかしこれまでの解析は Debenedetti の分類¹⁾による、強い引力を及ぼしあう混合流体(attractive mixture)が主であり、溶媒反発型(repulsive)および弱い溶媒和型(weakly attractive)の混合流体はあまり検討されていない。

Attractive ではない系の 1 つに酸素と水の超臨界混合流体が挙げられる。酸素—水、水—水の分子間力から、酸素周辺の水は酸素にあまりクラスタリングしない、または酸素から遠ざかると予想される。また MD シミュレーションからも水は酸素分子からやや遠ざかるという結果が得られている^{2), 3)}。しかし実際にスペクトルシフトの測定等で溶液構造を実験的に検討した例はない。

本研究では、超臨界水中の酸素分子のラマンスペクトルを温度、圧力、モル分率を変えて測定し、振動回転線のシフトを算出して、超臨界水中の酸素分子周りの溶液構造の検討を試みた。シフトを算出するため、高压気相の理論に基づいてスペクトル形の計算を行い実験と比較した。

【実験方法】濃度を調整した過酸化水素水をシリンジポンプで昇圧送液し、500 に熱した予熱部で完全に酸素と水に分解したものをラマンセルに導入し、サファイア窓から Ar⁺イオンレーザー光(488 nm)を照射して後方散乱を測定した。圧力はセルの出口側においた背圧弁で調整した。過酸化水素の分解速度および得られたラマンスペクトルから過酸化水素が完全分解していることを確認した。

測定は 380-500 , 2-40 MPa, 酸素モル分率 $x_{O_2}=0.1, 0.01$ で行った。純水および酸素モル分率 0.1 の混合流体の臨界定数(実測値)を表 1 に示す⁴⁾。 $x_{O_2}=0.1$ 、圧力 40 MPa 以下の測定点は臨界圧力以下の高温高压気体に相当する。一方 $x_{O_2}=0.01$ の測定点は気体から臨界点近傍を含む範囲にある。解析で使用する流体の密度は経験的推算式から計算した⁵⁾。

【解析方法】 気相高压下の酸素分子のラマンスペクトル形は、密度の上昇とともに非対称形から対称ローレンツ形へ変化する。また同時にスペクトル全体がシフトする。このシフト(振動回転線の気相からのシフト)は気相では流体の局所密度に比例すると考えられている。両者の寄与を含めた、高压気相下のラマン等方散乱の式 $I_{iso}(\omega)$ を以下に示す。

$$I_{iso}(\omega) = \frac{(\omega')^4 I_0 N_1}{\pi \hbar^2 c^4} \text{Re} \sum_{J, J'} \rho_J [G^{-1}(\omega)]_{JJ'}$$

$$[G(\omega)]_{JJ'} = i(\omega - \omega_{1J',0J'} - \Delta_J) \delta_{JJ'} + N_2 W_{JJ'}$$

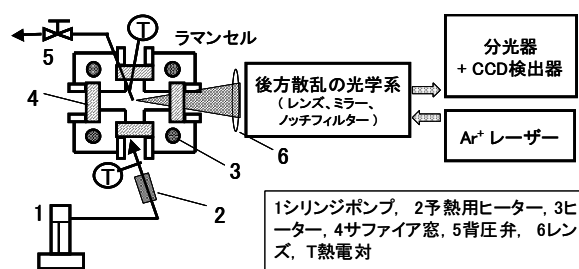


図1 ラマン散乱装置図

表1 純水および O₂-H₂O 混合流体の臨界定数⁴⁾

x_{O_2}	T_c / K	P_c / MPa	$\rho_c / \text{mol cm}^{-3}$
0	647	22.1	0.0175
0.11	642	40	0.0192

I_0 : 入射光強度, ω' : 入射光波数 [cm^{-1}]
 N_1 : O₂濃度, N_2 : 溶媒濃度 [molecule cm^{-3}]
 ρ_J : J状態の熱平衡分布, ω : 観測波数 [cm^{-1}]
 $\omega_{1J',0J'}$: 気相の振動ラマン線Q(J)の波数 [cm^{-1}]
 Δ_J : Q(J)の気相の値からのシフト [cm^{-1}]
 $W_{JJ'}$: 回転緩和行列の行列要素
 ($J \rightarrow J'$ の緩和速度定数) [$\text{cm}^2 \text{ molecule}^{-1}$]

振動回転線のシフト Δ_J の温度、密度、組成依存性を得るため、上式によりスペクトル形の密度変化

を計算して($\Delta_j=0$ を仮定)、実験と比較した。また Δ_j の j 依存性は小さいことが分かっているので、全ての j に対して Δ_j は同じ値をとると仮定した。

上式(高压気相の理論)が超臨界流体中でも適用可能かどうかは不明であるため、理論的に得たスペクトルと実験の比較を行いながら解析を行った。計算において、 ω_{1j}, ω_{0j} には気相の分光定数を用いた。 ω_{0j} は Millot ら^{6), 7)}と同様に経験式(MEG 式)で計算し、MEG 式のパラメータは Millot らの報告値を用いた。

【結果と考察】390、40 MPa における酸素のラマンスペクトル(Q ブランチ)の実験値および計算値を図2に示す。高压ほどピーク位置が低波数側へシフトした。実験値は計算値より低波数側へシフトしていることが分かる。計算で得たスペクトルを実験値とピーク位置が合うように全体的に低波数側へシフトさせると、純酸素、超臨界水中の酸素とも計算と実験が一致した。即ち、高压気相のスペクトル線形の理論が超臨界流体中の酸素分子にも適用可能であることが示された。

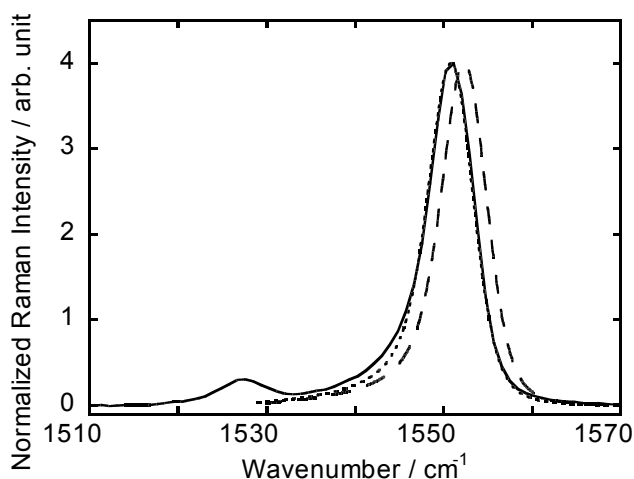


図2 超臨界水中の酸素分子のラマンスペクトル

390、40 MPa, $x_{O_2}=10$ mol% 実線：実験，破線：計算($\Delta=0$)，点線：計算(ピーク位置が実験と合うように Δ を変化)

次に、振動回転線のシフト Δ の流体バルク密度依存性を図3に示す。シフトの密度依存性は、約 0.01 mol cm^{-3} を境に異なる傾向を示した。密度が 0.01 mol cm^{-3} より小さな気相とみなせる

領域では、シフトは密度に対してほぼ直線的に変化して、温度、組成に依存しなかった。また Millot らの²² 純酸素の測定とほぼ同じ勾配であった。密度 0.01 mol cm^{-3} 以上では、シフトは低密度側から外挿した直線上から下に外れた。

振動数のシフトが局所密度に比例すると考えると、 O_2 1mol%, 390 の ρ_c は 0.0175 から $0.0192 \text{ mol cm}^{-3}$ の中間の値、 $Tr \sim 1.02$ であるため、実験結果は臨界点近傍における水の酸素まわりのクラスタ

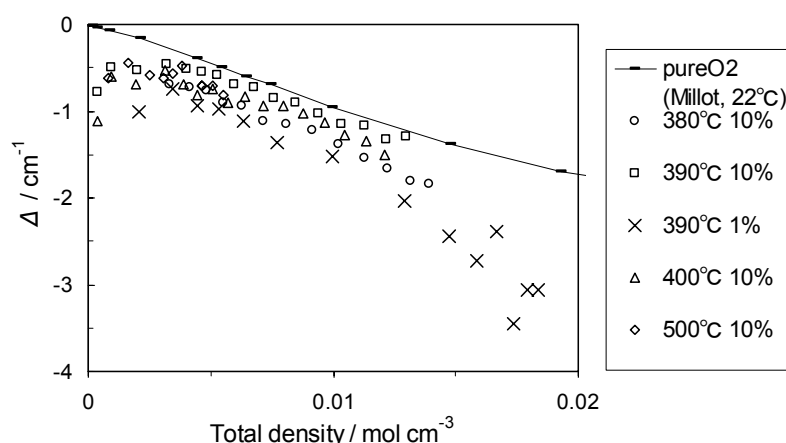


図3 振動回転線のシフトの流体密度依存性

リングの可能性または、臨界密度以下(0.01 mol cm^{-3} 近傍)での酸素の疎水性水和を示していると考えられる。

一方、 O_2 10mol%の測定は全て $P_r < 1$ であるため、超臨界の気相に近い領域を測定している。このことと実験結果(シフトが密度に比例)は矛盾しない。

1) P. G. Debenedetti et al. *J. Chem. Phys.* **90**, 4528, (1989). 2) J. M. Seminario et. al. *Chem. Phys. Lett.* **222**, 25, (1994). 3) T. Oomori and Y. Kimura *J. Chem. Phys.* **116**, 2680, (2002). 4) M. L. Japas and E. U. Franck *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **89**, 1268, (1985). 5) M. Heiling et al. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **94**, 27, (1990). 6) G. Millot et al. *J. Chem. Phys.* **96**, 96, (1992). 7) G. Fanjoux et al. *J. Chem. Phys.* **101**, 1061, (1994).